

CaCO₃ tartalmú javítóanyagok hatékonyságának vizsgálata szikes talajokon radioaktív indikáció segítségével

SZABOLCS ISTVÁN, DARAB KATALIN és KOCH LEHELNÉ

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet, Budapest

A talajban végbemenő kationkicserélődési folyamatok tanulmányozása a század elején indult meg, s e folyamatok alapvető törvényszerűségeinek feltárása Gedroic [6], Kelley [7], 'Sigmund [11] nevéhez fűződik. Az ő vizsgálataik során vált világossá az a jelenlegi ismereteink szerint is elfogadott tény, hogy a szolonyec talajok kedvezőtlen termékenységének oka elsősorban a talaj szerves és ásványi kolloidjainak Na⁺ ion telítettségében, illetve az ennek következtében fellépő fizikokémiai és kolloidkémiai jelenségekben keresendő. Ezek az ismeretek szolgálták elméleti alappul a talajjavítás gyakorlatában [1, 5] már előzőleg is alkalmazott kémiai javítási módszereknek. Az újabb vizsgálatok alapján [8, 12] ezen Ca⁺⁺ tartalmú javítóanyagok hatása természetesen nem szűkíthető le a klasszikus kationcserén alapuló talajkémiai folyamatokra, s számolnunk kell más fizikai és növényfiziológiai hatásokkal is. De jelenlegi ismereteink szerint is valamely javítási mód hatékonysága a terméseredményeken kívül jóllemérhető a változáson, mely a javítás eredményeként a talaj kicserélhető kationjainak összetételében végbement.

A fentiekből következik az, hogy ha megfelelő érzékenységgű módszerrel rendelkezünk, kidolgozható olyan eljárás, melynek segítségével előzetesen tájékozódást nyerhetünk a végrehajtandó talajjavítás várható eredményéről, az alkalmazandó javítóanyagok hatékonyságáról. A talajtan gyakorlatában használt kationcserélési módszerek, részben azok viszonylag jelentős (10—12 %-os) hibahatára, részben a javítás hatására végbemenő gyakran kismértékű változások miatt kevésbé alkalmasak e célra. Az újabb talajtani kutatásokban számos törekvés van arra, hogy a kicserélhető kationok mennyiségének meghatározására pontosabb, gyakran elvileg új eljárást dolgozzanak ki [3, 4]. Ilyen elvileg új módszer a talaj kicserélhető Ca⁺⁺ion tartalmának meghatározására az egyensúlyi oldatok izotóp elemzésének módszere. A módszer lényege az, hogy a talajt híg, ismert Ca⁴⁰ és Ca⁴⁵ koncentrációjú oldatokkal hozzák egyensúlyba, s mérik az oldatban bekövetkező izotóp felhígulást. Ismerve a kiindulási oldat és az egyensúlyi oldat összes kalcium tartalmát és aktivitását, a talaj kicserélhető Ca⁺⁺ ionjainak mennyisége az izotóp hígítási képlet felhasználásával kiszámítható. Az izotóp hígítási szabályt felhasználva Blum és Smith [2] dolgoztak ki módszert a talaj adszorpciós kapacitásának és kicserélhető Ca⁺⁺ tartalmának meghatározására. Az így kapott értékek jól megegyeztek a kontrollként használt ammonacetátos módszer adataival. Számításaikhoz az izotóp hígítási törvény képletét használták:

$$X = \frac{AC}{B} - C$$

X = talaj kicserélhető Ca^{++} tartalma (mg. e. é. Ca^{++} /g talaj), mely egyensúlyban van az oldattal.

A = az oldat eredeti specifikus aktivitása.

B = az egyensúlyi oldat specifikus aktivitása.

C = az egyensúlyi oldat Ca ion koncentrációja (mg e. é./g talaj).

Ridkij [9] módszerében szintén Ca^{45} -t tartalmazó oldattal határozta meg a talaj adszorpciós kapacitását. A módszer alkalmas az adszorpciós kapacitás meghatározására, ha a talajt előzőleg kálciummal telítettük. Meghatározható az adszorpciós kapacitás előzetes kálciummal való telítés nélkül e módszerrel akkor, ha a talaj kicserélhető kationjai túlnyomóan kalciumionokból állnak és a kalcium mellett csupán kevés magnéziumionot tartalmaz.

A javítóanyagok hatékonyságának megállapítására izotópos módszerek segítségével Smith, Blume és Whittaker [10] végeztek kísérleteket. Kísérleteik során savanyú kémhatású könnyű mechanikai összetételű talajon összehasonlították a különböző CaCO_3 tartalmú javítóanyagok hatását vizsgálva a talajban végbemenő kationcsere sebességét. Vizsgálataik során abból a feltevésből indultak ki, hogy a kationcsere sebességének ismerete felhasználható a javítóanyagok hatékonyságának megállapítására, mivel a javítóanyagként adott mész vagy más kalciumtartalmú javítóanyagok hatékonysága savanyú talajokon függ azoknak a talaj savanyúságát közömbösítő képességétől és a kicserélődési reakció sebességétől. Vizsgálataik során két módszert dolgoztak ki a javítóanyagok hatékonyságának megállapítására.

Ezek a kísérletek adták azt az elgondolást, hogy azonos elvek alapján a szikes talajok esetében is kidolgozható olyan izotópos módszer, mely lehetővé teszi a javítóanyagok hatékonyságának vizsgálatát. Az általunk tanulmányozott irodalomban arra nézve, hogy az egyensúlyi oldatok izotóp elemzésen alapuló kicserélhető kalcium meghatározás során fellépő kísérleti hibák milyen mértékben befolyásolják a meghatározás pontosságát, kevés számszerű adatot találtunk. Ezért első lépésként azon tényezőket vizsgáltuk meg, melyek az elemzés kivitelénél, mint hibaforrások jöhetnek tekintetbe. Ilyen hibaforrások:

1. a talajhoz adott CaCO_3 tartalmú javítóanyagok saját izotóp adszorpciója;

2. az elemzéseknél használt üvegedények falának izotópadszorpciója;

3. a hordozó inaktív Ca^{++} mennyiségének helytelen megválasztása.

Munkánk második részében kiválasztottunk egy olyan jellegzetes tisztántúli szolonyec szelvényt, mely a talajjavítás gyakorlata szerint kalcium-karbonát tartalmú anyagokkal javítható. Laboratóriumi körülmények között különböző szénsavmész tartalmú javítóanyagok hozzáadása után vizsgáltuk a Ca^{++} ion kicserélődésének mértékét és sebességét.

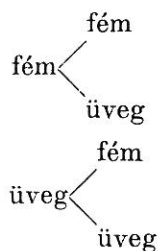
Kísérleti rész

A kísérlet hibaforrásainak vizsgálata

1. Feltehető volt az, hogy midőn Ca^{45} -ös izotóppal üvegedényekben dolgozunk, mint általában, az üvegedény fala az oldatban levő Ca^{45} -ionok egy részét adszorbeálja.

Annak megállapítására, hogy az edény falának izotópadszorpciója milyen mértékben befolyásolja a meghatározás pontosságát, a következő kísérletet végeztük el:

Ca^{45} -t tartalmazó CaCl_2 törzsoldatból azonos mennyiségeket vittünk be 2—2 kb. 50 ml-es fém, illetve üvegcsőbe, majd a csővekben levő oldatok felét újabb edénybe vittük át a következő séma szerint:



1. táblázat
Az edény falának Ca^{45} adszorbeiója

(1) Edényzet minősége	(2) Összes Ca^{++} mg/ml	(3) Az oldat spec. aktivitása mp/sec/mg Ca^{++}	(4) Eltérés az 1. sz. kísérlettől mp/sec/mg Ca^{++} %
1. Fém → fém	0,514	23,510	—
2. Fém → üveg	0,516	21,198	$\frac{2312}{9,56}$
3. Üveg → fém	0,513	22,670	$\frac{839}{3,56}$
4. Üveg → üveg	0,515	19,833	$\frac{3677}{15,63}$

Újabb 24 órai állás után mértük az oldatok összes Ca^{++} tartalmát és Ca^{45} aktivitását. A kapott eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

Mint a táblázat adataiból látható, az oldat összes Ca^{++} tartalma a kísérleti hiba határain belül mind a négy esetben teljesen azonos volt. Eltérést mutatnak ezzel szemben az oldatok specifikus aktivitásai. Ez az eltérés, ha azt az oldatot választjuk alapul, amely végig fémedényben volt, 3,56—15,63 % között változott, s legnagyobb volt abban az esetben, amikor az oldatot végig üvegedényben tartottuk. Az elemzési adatok arra is rámutatnak, hogy az oldat Ca^{45} ionjai feltehetően az üvegedény anyagának inaktív kalcium ionjaival lépnek kölcsönhatásba, s kicserélődési adszorbeió útján kötődnek meg az edény falán.

2. Hibaforrásként szerepel az is, ha az izotóp elemzéshez használt aktív oldat inaktív Ca^{++} koncentrációját nem helyesen választják meg. A hordozó mennyiségére vonatkozó irodalmi adatok eléggé eltérőek. Egyes szerzők, így Blume és Smith szerint kívánatos, hogy az oldat híg legyen, azaz a Ca^{45} izotóppal lehetőleg kevés hordozót vigyünk az oldatba.

Vizsgálatainkat egy tisztántúli szikes talaj „A” szintjével végeztük, s úgy hajtottuk végre azokat, hogy a talajt azonos Ca^{45} aktivitású, de különböző Ca^{++} koncentrációjú oldatokkal ráztuk össze, szűrtük és mértük a szűrlet összes Ca^{++} koncentrációját és aktivitását (2. táblázat).

Az izotóp hígítási törvény alapján számított kicserélhető Ca^{++} értékek, mint a 2. táblázat adatai mutatják a nagyon híg és a már töményebb, kb. 50 mg/l Ca^{++} -t tartalmazó oldatok kivételével csak kevésbé térnek el egymástól, s az egyes értékeknek a középértéktől való eltérése mintegy 6,66 %.

3. Szükséges volt megvizsgálnunk azt is, hogy a különböző CaCO_3 tartalmú javítóanyagok saját izotópadszorbeiója milyen mértékben befolyásolja az ezen anyagokkal javított talajokban a kicserélhető Ca^{++} ion meg-

határozásának pontosságát. Munkánk során abból az irodalmi adatokra támaszkodó feltevésből indultunk ki, hogyha a talaj és a kristályos CaCO₃ izotópadszorbciónak sebességében lényeges eltérés van, úgy a kicserélhető Ca⁺⁺ ion meghatározása elvégezhető anélkül, hogy a javítóanyag izotópadszorbciónak eredő hiba lényegesen befolyásolná a meghatározás pontosságát. Feltevésünk ellenőrzésére megvizsgáltuk a Ca⁴⁵ izotóp adszorbciónak sebességét modellanyagokon és talajon.

2. táblázat

A kicserélhető Ca⁺⁺ izotópos meghatározásának hibája az oldat Ca⁺⁺ ionkoncentrációjától függően

Sor-szám	(1) Egyensúlyi oldat Ca ⁺⁺ ion conc. mg/100 ml	(2) Az oldat spec. aktivitása imp/sec./ml		(3) Kicserélhető Ca ⁺⁺ ion mg e. é./100 g talaj	(4) Középérték (2—5)	(5) %-os eltérés a középértéktől	(6) A %-os hibák középértéke
		Vak	Egyensúlyi				
1.	2,20	15,582	644	5,10			
2.	3,60	15,600	581	9,33		2,81	
3.	7,50	15,479	1082	9,98		3,95	
4.	16,70	14,845	2411	8,63	9,60	10,72	6,66
5.	33,00	15,361	3681	10,48		9,16	
6.	45,70	14,940	4305	11,31			

A választott modellanyagok a következők voltak: a) CaCO₃ precipitátum, melyet mi állítottunk elő CaCl₂ és Na₂CO₃ oldatokból. b) Zánkai mészkőpor. c) Fertőrákosi mészkőpor. d) Cukorgyári mészszip. e) Ca-bentonit, amelyet istenmezei bentonitból készítettünk H-bentoniton keresztül ecetsavas, illetve Ca-acetátos kicseréléssel. f) Tiszántúli szolonyec talaj „A” szintje.

a) A CaCO₃ precipitátum Ca⁴⁵ izotóp adszorbciónak sebességét olyan szuszpenzióban vizsgáltuk, mely 1 rész CaCO₃ precipitátumot és 100 rész CaCl₂ oldatot tartalmazott. A szuszpenzióból keverés mellett meghatározott időközönként vettünk mintát, szűrtük, s mértük a CaCO₃ csapadék specifikus aktivitását. E vizsgálatok eredményeit mutatjuk be a 3. táblázaton.

3. táblázat

A CaCO₃ izotópadszorbciónak változása az idő függvényében

Szám	(1) Idő óra	(2) Specifikus aktivitás imp/sec/g CaCO ₃	(3) Az oldat spec. aktivitása imp/sec	(4) Az adszorbeált aktivitás mennyisége az oldat eredeti aktivitásának %-ában
1	0	—	182,00	
2	2,0	4450		2,42
3	4,0	5800		3,09
4	8,0	17100		9,41
5	12,0	23000		12,60
6	17,0	30500		16,70
7	24,0	37000		20,60
8	48,0	45200		24,83

Mint a 3. táblázat adatai mutatják, a CaCO_3 izotópadszorbeálása lassú folyamat, s még a kísérlet kezdetétől számított 24, illetve 48 óra után is az oldat aktivitásának csupán mintegy 20–25%-át adszorbeálja.

b, c, d) Hasonló képet mutat a különböző javítóanyagok izotópadszorbeálójának vizsgálata.

A kísérleteket az előzővel azonos elrendezésben végeztük azzal az eltéréssel, hogy nem a javítóanyagok aktivitását, hanem az oldatban visszamaradt aktivitást mértük lecsapva az oldat Ca^{++} ionjait Ca-oxalát alakjában s mérve a csapadék specifikus aktivitását. A 4. táblázaton bemutatjuk e mérések eredményeit.

e) Az előzőekkel teljesen ellentétes képet mutat a Ca-bentonit és a talaj Ca^{45} adszorbeálójának sebessége.

A Ca-bentonitos kísérleteket 4 különböző koncentrációjú CaCl_2 oldattal végeztük, úgy, hogy előzőleg Ca-bentonitból deszt. vízzel 48 órai rázatással 1 : 5 arányú vizes szuszpenziót készítettünk. A szuszpenzió 20 ml-éhez Ca^{45} -tel jelzett CaCl_2 oldatot adtunk, úgy, hogy a szuszpenzió végső térfogata 40 ml és a Ca bentonit aránya 1 : 10 s az oldat CaCl_2 -ra 0,005, 0,025, 0,05 és 0,25 normál legyen. A CaCl_2 hozzáadása után a szuszpenziót mintegy 2 percig ráztuk. A rázás után a szuszpenzióból kivettünk 5 ml-t, szűrtük, s mértük a szűrlet aktivitását. A szuszpenzió többi részét 1 óráig ráztuk, s 23 óráig állni hagytuk, s ezután szintén meghatároztuk az oldatban visszamaradt Ca^{45} aktivitását. A meghatározások eredményei az 5. táblázaton találhatók.

Mint az 5. táblázat elemzési adatai mutatják, az oldatok specifikus aktivitásai a kísérlet beállítása után kb. 4–5 perccel és 23 órával mind a négy töménységnél azonosak a kísérleti hiba határain belül jelölve annak, hogy az agyagásványon a Ca^{45} adszorbeálása pillanatszerűen megy végbe.

f) Hasonló képet kapunk, ha a Ca^{45} adszorbeálóját talajon vizsgáljuk. Vizsgálatainkhoz tisztántúli szolonyec talaj „A” szintjét használtuk, s 1:2 arány vizes szuszpenziójából időnként vett mintákkal mértük a talajjal egyensúlyt tartó oldat aktivitását és összes Ca^{++} tartalmát. A mérések eredményeit a 6. táblázat tünteti fel.

Mint a 6. táblázat adatai mutatják az egyensúlyi aktivitás a kísérlet során közel egyforma volt s az a kismértékű változás, mely az oldat aktivitásában és az összes Ca^{++} koncentrációjában bekövetkezett, adott esetben figyelmen kívül hagyható, s a kísérleti hibán belül lévén, elhanyagolható. A kicserélhető Ca meghatározása szempontjából a Ca^{45} izotóp adszorbeálóját a talajrészecskék felületén úgy tekinthetjük, mint igen gyorsan végbemenő folyamatot.

Egyrésről a Ca-bentonit és talaj, másrésről a CaCO_3 és kalciumkarbonát tartalmú talajjavítóanyagok izotópadszorbeálójának összehasonlítása a fenti adatok szerint jól mutatja, hogy azok sebessége között lényeges különbség van, ami feltehetően arra vezethető vissza, hogy a Ca-bentonit és talaj esetében a Ca^{45++} ionok a felületen adszorbeálódnak, míg a CaCO_3 -nál beépülnek a kristályrácsba. Ezen folyamatok taglalása azonban a kísérleti adatok mélyebb elemzését tenné szükségessé, s túlhaladná a jelen dolgozatban tárgyalt kérdés kereteit. Az adatok összehasonlításából azonban így az is kitűnik, hogy ha a CaCO_3 -tartalmú anyagokkal javított talajokon a kicserélhető Ca-ion meghatározását bizonyos időn belül végezzük el, úgy a javítóanyagok izotópadszorbeálása a meghatározás pontosságát lényegesen nem befolyásolja.

4. táblázat

 CaCO_3 tartalmú javítóanyagok izotópadzorbeiója

(1) Javítóanyag	(2) Idő min.	(3) Oldat spec. aktivitása imp/sec/100 mg Ca oxalát	(4) Az oldatból eltűnt aktivitás	
			imp/sec/100 mg Ca oxalát	az eredeti spec. aktivitás %-ban
I. Mésziszap	0	35,350	—	—
	5	34,900	450	1,27
	10	35,400	50 +	0,14
	30	—	—	—
	40	34,700	650	1,84
	60	34,150	1200	3,40
	65	35,100	250	0,71
	170	35,400	50 +	0,14
	175	34,700	650	1,84
	350	34,180	1170	3,31
	355	34,580	770	2,18
	510	34,900	450	1,27
	515	35,400	50 +	0,14
	1440	35,600	250 +	0,71
	1445	35,250	100	0,28
II. Fertőrákosi mészkőpor	0	14,850	—	—
	5	14,680	170	1,15
	10	14,250	600	4,04
	30	14,680	170	1,15
	40	14,970	120 +	0,81
	60	14,700	150	1,01
	65	14,020	830	5,57
	120	14,720	130	0,88
	125	14,670	180	1,21
	200	+ 14,900	50 +	0,34
	205	—	—	—
	320	14,550	300	2,02
	325	14,830	20 +	0,13
	1560	14,950	100 +	0,67
	1565	+ 15,000	150 +	1,01
III. Zánkai mészkőpor	0	18,460	—	—
	5	17,570	890	4,80
	10	17,970	490	2,65
	30	17,840	620	3,36
	40	16,550	1910	10,30
	60	18,300	160	0,87
	65	17,980	480	2,60
	120	—	—	—
	125	17,530	930	5,04
	180	18,180	280	1,52
	185	17,900	560	3,03
	270	17,890	570	3,08
	275	18,200	260	1,41
	420	18,150	310	1,68
	425	18,250	210	1,14

5. táblázat

A Ca-bentonit izotópadzorbcioja különböző koncentrációjú CaCl_2 oldathól

Aktivitás	(1) A CaCl_2 oldat koncentrációja			
	0,005 n	0,025 n	0,05 n	0,25
a) A kiindulási oldat aktivitása imp/sec/ml	12 370	12 370	12 370	1 237
b) Az oldat aktivitása 5' múlva imp/sec/ml	2 686	3 723	5 897	9 220
c) Az oldat aktivitása 24h után imp/sec/ml	2 923	3 899	5 878	10 340
d) A Ca-bentonit felületére kicserélődött aktivitás imp/sec/ml (24 óra után)	9 447	8 471	6 492	2 030

6. táblázat

A talaj izotópadzorbciojának sebessége

(1) Idő	(2) Az oldat összes Ca^{++} conc mg/ml	(3) Az oldat aktivitása imp/sec/ml	(4) Becserélődött aktivitás			(5) Kicserélhető Ca^{++}
			imp/sec/ml	imp/sec/1 g talaj	az eredeti aktivitás %-ában	
0		21 352	—	—	—	—
1'	0,1485	3 326	18 026	36 052	84,5	7,27
5'	0,1467	3 208	18 144	36 288	85,2	7,46
11'	0,1485	3 172	18 180	36 360	85,5	7,66
30'	0,1496	3 088	18 264	36 528	85,6	7,97
60'	0,1364	3 006	18 346	36 692	86,1	7,50
240'	0,1309	2 998	18 354	36 708	86,2	7,72
24h	0,1524	3 366	17 980	35 972	84,2	7,33

A javítóanyagok effektivitásának vizsgálata szikes talajon

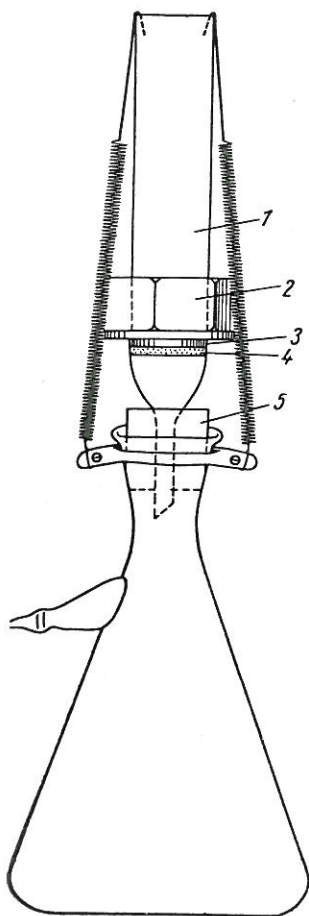
A fentiek figyelembevételével vizsgáltuk egy dévaványai sztyeppesedő réti szolonyec „A” szintjében a különböző javítóanyagok hatására a kicserélhető Ca^{++} mennyiségének változását. A talaj elemzési adatait a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat

A kicserélhető bázisok összetétele a vizsgált szolonyec szelvény „A” szintjében

Szelvénytípus	Na	K	Ca	Mg	Na+K Ca+Mg összes mg e. é.	T érték	T-S	Na	K	Ca	Mg
	mg e. é.						S %-ában				
Dévaványa	1,74	0,51	7,5	2,05	11,80	18,75	6,8	14,74	4,32	63,55	17,37

Mint a 7. táblázat elemzési adataiból látható, a talajban a kicserélhető Na^+ ionok mennyisége az összes kicserélhető kationok 14,77%-a. A kicserélhető Na^+ ion viszonylag nagy relatív mennyisége mellett jellemző a talajra a



1. ábra

Szűrő berendezés. 1. Üvegcső. 2. Rézfoglatban gumitömítés. 3. Rézkarika, melyre szűrő papírt ragasztunk PVC lakkal. 4. Üveg-szűrő. 5. Gumidugó

telítetlenség, a nagy hidrolitos aciditás és a közel semleges igen gyengén savanyú pH érték. Azok a sztyeppesedő réti szolonyec talajok, melyek „A” szintjének kémiai sajátosságai ehhez hasonlóak, a talajjavítás gyakorlata szerint szénsavas mésztartalmú javítóanyagokkal eredményesen javíthatók. Munkánk során három különböző javítóanyag hatását vizsgáltuk és hasonlítottuk össze. E három javítóanyag kémiai összetételét a 8. táblázat adja meg. Meg kell itt jegyezni azt, hogy a mésziszap elemzését légszáraz állapotig való kiszáritás után végeztük el, s a táblázatban megadott értékek is erre vonatkoznak. Kísérleteinket a következőképpen végeztük: 100 g talajt összekevertünk az egyes javítóanyagokkal, úgy, hogy a talajhoz adott javítóanyagok CaCO_3 tartalma azonos legyen, s a talaj-javítóanyag aránya hasonló legyen azzal, amit a talajjavítás gyakorlatában alkalmaznak, ha a javítóanyagot a talaj felső 20 cm-ébe kevernék el.

Az ilyen módon előkészített talajmintákból és az eredeti „javítatlan talajnak” megfelelő minta 20 g-jából elvégeztük a kicserélhető Ca^{++} meghatározását Ca^{45} -ös izotóp segítségével. A minta többi részét Petri-csészébe vittük, s deszt. vízzel 30% nedvességtartalomig nedvesítve két hónapig lezárva állni hagytuk, időnként pótolva az esetleges vízvesztést. Három hónap eltelte után ismét meghatároztuk a talaj kicserélhető Ca^{++} tartalmát.

A kicserélhető Ca^{++} meghatározásánál figyelembe vettük a meghatározás pontossága érdekében az előzőekben vázolt kísérletek eredményeit. A meghatározás menete a következő volt:

10 g száraz, ill. kiszáritott talajt 20 ml Ca^{45} -öt tartalmazó CaCl_2 oldattal hoztunk össze (a 20 ml oldat 13,09 mg Ca^{++} iont és 10 mC aktivitású Ca^{45} -öt tartalmazott), 1 óráig ráztunk alumíniumcsövekben, utána szűrtük, s meghatároztuk a szűrlet összes Ca^{++} ion tartalmát és specifikus aktivitását. Az összes Ca^{++} meghatározása Komplexon III-al történt murexid indikátor mellett [4]. Az oldat aktivitásának meghatározására a Ca^{++} -at ecetsavas kalcium-oxalát alakjában lecsaptuk. A csapadékot úgy szűrtük, hogy minden esetben azonos felületű csapadékot kapjunk. (A szűréshez használt berendezés vázlatos képét az 1. ábra mutatja.) Megmértük a Ca-oxalát csapa-

dék súlyát és aktivitását. Az aktivitás mérésére TBFL típusú végablakos csövet használtunk. A mért értékeket Ca-oxalát csapadék önadszorpciójának figyelembevételével korrigáltuk.

8. táblázat

A javítóanyagok kémiai összetétele

(1) Javítóanyag	(2) Nedvesség %	CaCO ₃ %	(3) 1 : 3 HCl-ben oldhatatlan maradék %	Ca %	Mg %
I. Mésziszap	41,46	83,08	2,53	32,848	4,250
III. Zánkai mészkőpor.	0,93	76,87	17,33	29,12	3,024
II. Fertőrákosi mészkőpor.....	0,15	99,36	1,95	36,78	2,385

A mérési adatok alapján a kicserélhető Ca^{++} ionok mennyiségét a Blume és Smith által használt összefüggés alapján számítottuk. Azokban az esetekben, amikor a CaCO_3 oldódásának eredményeként az egyensúlyi oldat Ca^{++} ion koncentrációja nagyobb volt, mint a talajhoz adott oldatban, a képletet a következőképpen módosítottuk abból a célból, hogy az oldható Ca vegyületek hatását kiküszöböljük:

$$X = \frac{A}{B} C_1 - C_2$$

- X = A kicserélhető Ca^{++} mg e. é./g talaj
 A = az oldat eredeti specifikus aktivitása
 B = az egyensúlyi oldat specifikus aktivitása
 C_1 = a talajhoz adott oldat Ca^{++} koncentrációja
 C_2 = az egyensúlyi oldat Ca^{++} koncentrációja.

A mért és számított adatokat a 9. táblázat tartalmazza. Mint a 9. táblázat adatai mutatják, a kicserélhető Ca^{++} ionok mennyisége, melyet az egyensúlyi oldatok izotópelemzése útján kaptunk a kísérleti hibák határain belül, jól megegyezik a Mehlich-féle szokványos módszerrel kapott adatokkal.

9. táblázat

A kicserélhető Ca^{++} ionok mennyisége a dévaványai szolonyec szelvény „A” szintjében különböző CaCO_3 tartalmú anyagok hozzáadása után

(1) Javítóanyag	(2) Kicserélhető Ca^{++} a be- keverés után mg e. é./100 g talaj	(3) Kicserélhető Ca^{++} 2 hónap után mg e. é./100 g talaj
0 Javítás nélkül	7,01	7,68
III. Zánkai mészkőpor	9,71	15,83
II. Fertőrákosi mészkőpor	9,49	16,54
I. Mésziszap	10,13	19,49

A javítóanyagokkal kezelt talajoknál a kicserélhető Ca^{++} ion mennyisége már közvetlenül a javítóanyag hozzákeverése után jelentősen megnőtt, s minden egyes javítóanyagnál az eredeti kicserélhető Ca^{++} ion mennyiségeknél jelentősen nagyobb értékeket kaptunk. Az egyes javítóanyagok között a hatás mértékét tekintve jelentős különbség nincsen. Ha figyelembe vesszük a kisebb eltéréseket, úgy a vizsgált javítóanyagok hatásosságának sorrendje a következő: mésziszap > fertőrákosi mészkőpor > zámkai mészkőpor.

A következő mintavétel két hónappal később volt. A kicserélhető Ca^{++} ionok mennyisége, mint az elemzési adatok mutatják, minden CaCO_3 tartalmú javítóanyaggal kezelt talajnál igen erősen növekszik. Ez a növekedés legjelentősebb a mésziszap esetén, s legkisebb a zámkai mészkőpornál. A javítóanyagok hatékonyságának sorrendje szintén ugyanaz volt, mint előzőleg: mésziszap > fertőrákosi mészkőpor > zámkai mészkőpor. Az egyes javítóanyagok effektivitása közötti különbség ebben az esetben is határozott. A leghatékonyabbnak a mésziszap bizonyult, ami a gyakorlati talajjavítás megfigyeléseivel is jól megegyezik. A mészkőporok közül még azonos hatóanyagú javítóanyag adagolása esetén is jobb volt a több CaCO_3 -ot és kevesebb oldhatatlan maradékot tartalmazó fertőrákosi mészkőpor.

Ezek a vizsgálati adatok jól mutatják, hogy ilyen jellegű szikes talajoknál a kicserélhető Ca^{++} ionok mennyiségének meghatározása, azok csökkenése vagy növekedése a javítóanyag hozzáadása után az egyensúlyi oldatok izotóp elemzése útján jól nyomonkövethető, sőt a különböző javítóanyagok hatásának mértéke is megállapítható. Már munkánk bevezetésében is hangsúlyoztuk azt, hogy a szikes talajok javításánál a javítóanyagok hatása nem szűkíthető le arra az egyszerű fizikokémiai folyamatra, melyet a kationcsere törvényszerűségeivel írhatunk le. Tisztában kell lennünk azzal is, hogy természetes viszonyok között a meszező anyag hatását sok olyan tényező befolyásolja, mely laboratóriumi körülmények között nem, vagy igen kevésbé reprodukálható. Ezek a fenti kísérletek eredményei azonban azt is mutatják, hogy e módszer mégis alkalmas arra, hogy a talajjavítás kivitelezése előtt közelítő, tájékoztató eredményt kapjunk az alkalmazandó javítóanyag várható effektivitásáról az adott talajon.

Összefoglalás

1. Az egyensúlyi oldatok izotóp elemzése az eddigiektől elvileg különböző új módszer a talajban levő kicserélhető Ca^{++} ionok mennyiségének meghatározására. Ez a módszer nagy érzékenységénél fogva alkalmas nemcsak a talaj kicserélhető Ca^{++} ion tartalmának meghatározására, hanem arra is, hogy a Ca^{++} tartalmú javítóanyagok hatására a kicserélhető Ca^{++} ion mennyiségében bekövetkező változás pontos nyomonkövetésével közelítő tájékoztatót kapjunk a különböző talajjavító anyagok várható effektivitásáról.

Ilyen módszert eddig csak savanyú talajokra dolgoztak ki, tehát célszerű volt ezzel szikes talajoknál is kísérletezni.

2. A kicserélhető Ca ionok izotóp elemzés útján történő meghatározását több tényező zavarhatja: a) Az üvegedény falának Ca^{45} adszorbeiója, mely egyes esetekben az aktivitás 15%-a is lehet. b) A hordozó mennyisége, melyet célszerű nem túl nagyra választani. Ha az egyensúlyi oldatban

3,6—33,0 mg/100 ml a Ca^{++} koncentrációja, úgy a kicserélhető Ca^{++} mennyisége 6,66%-os közepes hibahatáron belül változik. c) A CaCO_3 tartalmú javítóanyagok saját izotópadszorbcója a kicserélhető Ca^{++} meghatározását lényegesen nem zavarja, mivel agyagásványon és talajon az izotópadszorbcio sebessége igen gyorsan, pillanatszerűen megy végbe, ezzel szemben CaCO_3 -nál és ilyen tartalmú javítóanyagoknál igen lassú folyamat.

3. Elvégezve egy dévaványai szolonyec talaj „A” szintjében a kicserélhető Ca^{++} ion meghatározását az egyensúlyi oldatok izotóp elemzése útján a) javítóanyagok nélkül, b) a javítóanyagok hozzáadása után közvetlenül és c) 2 hónap múlva (30% nedvességtartalomnál, zárt edényben tartva 2 hónapig a talajt) azt találtuk, hogy már a javítóanyag hozzáadása után közvetlenül nőtt a talaj kicserélhető Ca^{++} ion tartalma. Még erőteljesebb ez a növekedés két hónap múlva, amikor a javítóanyagokkal kezelt talajokban a kicserélhető Ca^{++} ionok mennyisége átlagban kétszeresére nőtt.

A különböző javítóanyagok effektivitásában is volt eltérés. Legerősebben hatott a mésziszap, majd a fertőrákosi mészkepor, s végül a zánkai mészkepor hatása volt viszonylag a leggyengébb.

4. A módszer mint a kísérleti adatok mutatták, alkalmas arra, hogy a megfelelő szikes talajoknál a különböző meszezőanyagok várható effektivitására a talajjavítás kivitelezése előtt tájékoztató adatokat nyerjünk.

Érkezett: 1959. szeptember 16.

Irodalom

- [1] Arany, S.: A szikes talaj és javítása. Mezőgazd. Kiadó, Budapest. 1956.
- [2] Blume, H. M. & Smith, D. H.: Determination of exchangeable calcium and cation-exchange capacity by equilibration with Ca^{45} . Soil Sci. **77**. 9—17. 1954.
- [3] Borland, J. W. & Reitemeier, R. F.: Kinetic exchange studies on clays with radioactive calcium. Soil Sci. **69**. 250—260. 1950.
- [4] Darab K.: Radióaktív izotópok alkalmazása talajtani vizsgálatoknál. Agrokémia és Talajtan **6**. 245—250. 1957.
- [5] Gazdálkodás szikeseinken. Szerk.: Vezekényi Ernő. Mezőgazd. Kiadó, Budapest, 1959.
- [6] Gedroic, K. K.: Izbrannije szocsinenije Tom. I. Szelhoggiz Moszkva, 1955.
- [7] Kelley, W. P.: Cation Exchange in Soils. Reinhold. New York, 1948.
- [8] Ririe, D. & Tóth, S. J.: Plant studies with radioactive calcium. Soil Sci. **73**. 1—10. 1952.
- [9] Ridkij, Sz. G., Janovszkaja, F. G. & Orlova, K. B.: Opređenje emkoszti pogloscnija poesv pri pomosesi radioaktivnogo izotopa kalcija. Poesvovedenie. (7). 37—43. 1955.
- [10] Smith, D. H., Blume, J. M. & Whittaker, C.: Radiochemical measurement of reaction rates of liming materials in soil. J. Agric. Food Chem. **1**. 67—70. 1953.
- [11] Sigmund, E.: Hazai szikések és megjavítási módjaik. Magyar Tud. Akadémia. Budapest, 1933.
- [12] Szabolcs, I., Láng, I. & Koch, L.-né: Növény kalciumfelvétele Ca^{45} -el jelzett javítóanyagokkal kezelt szikes talajból. Agrokémia és Talajtan. **6**. 195—204. 1957.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕЛИОРИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХ CaCO_3 , НА ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВАХ ПРИ ПОМОЩИ РАДИОАКТИВНОЙ ИНДИКАЦИИ

И. Саболич, К. Дараб и М. Кох

Научно-Исследовательский Институт Почвоведения и Агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

Резюме

Авторы разработали лабораторный метод для определения эффективности мелиорирующих веществ, содержащих CaCO_3 , на засоленных почвах с помощью радиоактивной индикации.

1. Этот метод изотопного анализа равновесных растворов является новым методом для определения количества обменного Са в почве, принципиально отличающимся от ранее применяемых. Этот метод, вследствие его большой чувствительности, является пригодным не только для определения количества обменного Са в почве, но и получаем некоторые ориентационные данные об ожидаемой эффективности различных мелиорирующих веществ в почве, содержащих CaCO_3 . Подобный метод до сих пор применялся только на кислых почвах. Авторы разработали метод для определения эффективности мелиорирующих веществ, использованных на солонцах.

2. При определении обменного Са изотопным методом мешают следующие факторы: а) Стенки стеклянной посуды адсорбируют Ca^{45} . Размеры адсорбции достигают 15% от полной активности.

б) Количество изотопного носителя должно быть небольшим. Если в равновесном растворе концентрация ионов Са около 3,6—33 мг/100 мл, тогда средняя ошибка при определении количества обменного Са доходит до 6,66%.

в) Самоадсорбция Са — содержащего мелиорирующего вещества не влияет значительно на определение количества обменного кальция т. к. на глинистых минералах и в почве адсорбция изотопов происходит очень быстро, а на карбонате кальция и на мелиорирующих веществах, содержащих его, этот процесс происходит очень медленно.

3. Авторы определили количества обменных ионов Са в горизонте «А» солонца из Деваяна, путем изотопного анализа равновесных растворов, в следующих вариантах.

а) без мелиорирующих веществ в) непосредственно после добавления их в) через 2 месяца после их добавления (при влажности 30% в закрытом сосуде).

Было установлено, что сразу же после добавления мелиорирующих веществ увеличивается содержание обменного Са в почве. Более значительное увеличение наблюдается через два месяца когда под влиянием мелиорирующих веществ, количество обменного иона Са увеличивается в среднем в 2 раза.

Эффективность различных мелиорирующих веществ оказалась неодинаковой. Самым эффективным мелиорирующим веществом оказалась фекационная грязь, потом порошкообразный известняк из Фэртэракош, и затем известняк из Занка.

4. Как показывают данные, этот метод является пригодным для получения ориентировочных информации по ожидаемой эффективности различных известковых мелиорирующих веществ, на некоторых засоленных почвах, до их химической мелиорации.

Табл. 1. Адсорбция Ca^{45} на стене сосуда. (1) Сорт сосуда (1, металл — металл 2, металл — стекло 3, стекло — металл 4, стекло — стекло). (2) Общее количество Ca^{45} мг/мл. (3) Специфическая активность раствора имп./сек мг Са. (4) Отклонение от опыта. 1.

Табл. 2. Ошибка изотопного определения обменных ионов кальция в зависимости от концентрации ионов кальция в растворе. (1) Концентрация ионов кальция в равновесном растворе мг/100 мл. (2) Специфическая активность раствора имп./сек/мл. (3) Количество обменных ионов кальция в мг. экв./100 гр почвы. (4) Средние показатели. (5) Отклонение от среднего в %. (6) Средняя величина ошибок в %.

Табл. 3. Изменение изотопной адсорбции CaCO_3 по времени. (1) Время в часах. (2) Специфическая активность имп./сек/гр CaCO_3 . (3) Специфическая активность раствора. (4) Сумма активности адсорбированных ионов в % от исходной активности раствора.

Табл. 4. Изотопная адсорбция на мелиорирующих веществах, содержащих CaCO_3 . (1) Мелиорирующие вещества (фекационная грязь, порошкообразный известняк из Фэртэракош, и из Занко). (2) Время в мин. (3) Специфическая активность имп./сек/100 мг оксалат Са. (4) Уменьшение активности в растворе в имп./сек/100 мг оксалат Са в % от исходной специфической активности.

Табл. 5. Адсорбция изотопов на Са-бентоните из раствора CaCl_2 различной концентрации. (1) Концентрация раствора CaCl_2 . а) активность исходного раствора, в) активность раствора через 5 минут. с) через 24 часа, д) обменная активность на поверхности Са-бентонита через 24 часа.

Табл. 6. Скорость адсорбции изотопов в почве. (1) Время. (2) Общая концентрация ионов кальция в мг/мл. (3) Активность раствора. (4) Обменная активность имп/сек/мл, имп/сек/1 гр почвы и в % от исходной активности. (5) Обменный кальций.

Табл. 7. Состав обменных катионов в гор. А. изученного солонца.

Табл. 8. Химический состав мелиорирующих веществ. (1) Мелиорирующие вещества (I—III см. табл. 4). (2) Процент влажности. (3) Нерастворимый остаток в 1 : 3 HCl в%. (4) Процент обменного кальция.

Табл. 9. Количество ионов обменного кальция в гор. А. солонца из Девавана после прибавления различных мелиорирующих веществ содержащих CaCO_3 . (1) Мелиорирующие вещества (0, без мелиорации, I—III см. табл. 4). (2) Количество обменного кальция после смешивания в мг. экв/100 гр. почвы. (3) Количество обменного кальция через 2 месяца в мг. экв/100 гр. почвы.

Рис. 1. Схема фильтра 1. стеклянная трубка, 2. резиновая подкладка в медном кольце, 3. медное кольцо, на которое наклеивается фильтровальная бумага, 4. стеклянный фильтр, 5. резиновая пробка.

Radioactive Tracer Studies on the Efficiency of Various Preparations containing CaCO_3 in Improving of Alkali Soils

I. SZABOLCS, K. DARAB and M. KOCH

Institute for Soil Research and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

A laboratory method, which involves the use of the radioisotope Ca^{45} , was worked out by the authors for the determination of the efficiency of various preparations containing CaCO_3 in improving of alkali soils.

1. As a fundamentally new approach to the determination of the exchangeable Ca^{++} content of soils, Ca^{++} content of equilibrium solutions was studied. Exchangeable Ca^{++} content of soils was found to be very sensitively indicated by the change in Ca^{45} content of the solutions. Changes in the exchangeable Ca^{++} content of soils, due to their improvement by various CaCO_3 -containing substances were found to indicate the approximate efficiency of the same preparations. Since methods of this kind were found to be useful in the study of acid soils, the application of this procedure to studies of alkali soils seemed to be promising.

2. Several factors were found to interfere with the determination of the exchangeable Ca-content of soils by the tracer method outlined above:

a) The adsorption of Ca^{45} on the walls of the glass container, which was sometimes as much as 15 per cent of the total activity.

b) The extent of dilution of Ca^{45} by the inactive isotope which was found to be critical above a certain level. The determination of exchangeable Ca^{++} was found to be possible with a standard error of at most 6.6 per cent, in case the original Ca^{++} concentration in the equilibrium solution ranged between 3.6 and 33.0 mg per 100 ml.

c) The studied CaCO_3 preparations were devoid of any disturbing effect on the determination of exchangeable Ca^{++} , since adsorption of Ca^{45} on clay and other components of the soil were found to be very fast reactions as compared to Ca^{45} adsorption on CaCO_3 and the studied preparations containing CaCO_3 .

3. The exchangeable Ca^{++} content of the »A« level of a solonch soil collected at Dévaványa was determined by measuring the change in Ca^{45} concentrations of equilibrium solutions. The effects of CaCO_3 preparations were studied by determining the amount of exchangeable Ca^{++} ions a) before the addition of any CaCO_3 , b) just after the addition of various CaCO_3 -containing preparations, and c) two months after the addition of the

same CaCO_3 -containing preparations (the soils, with 30 per cent water content, were incubated in closed containers). A significant increase in the exchangeable Ca^{++} content of the soil was obtained even in the case of freshly-made mixtures, but two months later the increase, due to the admixture of CaCO_3 -containing preparations, averaged 100 per cent of the initial value.

Significant differences were observed in the efficiency of the studied preparations containing CaCO_3 . Beet potash proved to be the most effective, followed by the limestone dust from Fertőrákos, the limestone dust from Zánka being the least effective.

4. The above results show that the applied method yields useful results in a preliminary selection of CaCO_3 preparations for the improvement of salings by liming.

Fig. 1. Filtering device. 1. glass tube, 2. rubber plugging in a copper socket, 3. copper ring on which a filter paper disc is to be cemented, 4. glass filter, 5. rubber stopping.

Table 1. The Ca^{45} absorption of the walls of the vessel. (1) The nature of the vessel (1. metal-metal, 2. metal-glass, 3. glass-metal, 4. glass-glass). (2) Total Ca^{++} , mg per ml. (3) The specific activity of the solution, counts per second mg Ca. (4) Deviation from Exp. 1.

Table 2. The effect of Ca^{++} concentration on the experimental error of the determination of exchangeable Ca^{++} by the tracer method. (1) The Ca^{++} concentration of the equilibrium solution, mg per ml. (2) The specific activity of the (blank and equilibrium) solution, counts per second per ml. (3) Exchangeable Ca^{++} , mg equivalent per 100 g soil. (4) Mean. (5) Per cent deviation from the mean. (6) The mean of the per cent errors.

Table 3. The change in time of the Ca^{45} adsorption of CaCO_3 . (1) Time in hours. (2) Specific activity, counts/sec/g CaCO_3 . (3) The specific activity of the solution (4) Per cent of the total Ca^{45} in the solution adsorbed on CaCO_3 .

Table 4. Tracer adsorption of different CaCO_3 fertilizers. (1) The fertilizer (beet potash, limestone dust from Fertőrákos, limestone dust from Zánka). (2) Time, minutes. (3) The specific activity of the solution, counts/sec/100 mg calcium oxalate. (4) Loss of activity of the solution, counts/sec/100 mg calcium oxalate and per cent of the original value.

Table 5. The tracer adsorption of calcium bentonite from solutions containing different amounts of CaCl_2 . (1) The concentration of Ca^{++} in the solution: a) original activity of the solution, b) activity after 5 minutes, c) activity after 24 hours, d) the amount of the tracer bound to the calcium bentonite after 24 hours.

Table 6. The rate of tracer adsorption to the soil. (1) Time. (2) Total Ca content of the solution, mg/ml. (3) Activity of the solution. (4) Adsorbed activity; counts/sec/ml, counts/sec/g soil, and per cent of the total. (5) Exchangeable Ca^{++} .

Table 7. The exchangeable cations of the A-level of the studied solonch soil.

Table 8. The chemical composition of the studied fertilizers. (1) The fertilizer (I to III the same as in Table 4.) (2) Water content, %. (3) The amount of the residue, insoluble in 1 : 3 HCl.

Table 9. The change in the exchangeable Ca^{++} content of the A level of the solonch soil from Dévaványa, due to the application of different Ca fertilizers. (1) The fertilizer (0: untreated, I to III the same as in Table 4.). (2) Exchangeable Ca content at zero time after mixing in the fertilizer, mg equivalent/100 g soil. (3) The same two months after the treatment.